TRAITE L. COOPERATION EN MATIER. DE BREVETS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Desti	nata	ire	

Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT

Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date d'expédition (jour/mois/année)
04 avril 2000 (04.04.00)

Demande internationale no
PCT/BE99/00071

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
WO 4188 A

Date du dépôt international (jour/mois/année)
04 juin 1999 (04.06.99)

Déposant
NOVIS, Yvan etc

	•
1.	L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:
	X dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:
	15 décembre 1999 (15.12.99)
	dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:
2.	L'élection X a été faite n'a pas été faite
	avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse Fonctionnaire autorisé

Olivia RANAIVOJAONA

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference WO 4188 A	FOR FURTHER ACTION		of Transmittal of International ination Report (Form PCT/IPEA/416)				
International application No. PCT/BE99/00071	International filing date (day/n 04 June 1999 (04.0	· '	ority date (<i>day/month/year</i>) 08 June 1998 (08.06.98)				
International Patent Classification (IPC) or n C03C 17/36	ational classification and IPC						
Applicant	GLAVERBEL						
This international preliminary example Authority and is transmitted to the a This REPORT consists of a total of	pplicant according to Article 36.	g this cover sheet.					
been amended and are the b (see Rule 70.16 and Section	asis for this report and/or sheets 607 of the Administrative Instru	containing rectific	laims and/or drawings which have ations made before this Authority CT).				
These annexes consist of a total of sheets. 3. This report contains indications relating to the following items: I Basis of the report II Priority III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV Lack of unity of invention V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or indistrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI Certain documents cited VII Certain defects in the international application VIII Certain observations on the international application							
Date of submission of the demand 15 December 1999 (15.		completion of this	report st 2000 (01.08.2000)				
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.		ized officer					

International application No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

PCT/BE99/00071

I. Basis of the report								
1. This report under Articl	has been drawn o	on the basis of (Replacement sheets in this report as "originally filed"	s which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):					
	the international	application as originally filed.						
	the description,	pages1-4,6-14	_, as originally filed,					
		pages	, filed with the demand,					
		pages5	, filed with the letter of 19 July 2000 (19,07,2000) ,					
		pages	, filed with the letter of					
	the claims,	Nos10-24	, as originally filed,					
ا ا		Nos	, as amended under Article 19,					
		Nos	_ , filed with the demand,					
			, filed with the letter of 19 July 2000 (19.07,2000) ,					
		Nos.	, filed with the letter of					
	the drawings,	sheets/fig	_ , as originally filed,					
		sheets/fig	, filed with the demand,					
		sheets/fig	, filed with the letter of,					
		sheets/fig	_ , filed with the letter of					
2. The amend	ments have result	ed in the cancellation of:						
	the description,	pages						
	the claims,	Nos.						
	the drawings,	Nossheets/fig	<i>.</i>					
3. This to go	report has been e beyond the discl	stablished as if (some of) the amosure as filed, as indicated in the	nendments had not been made, since they have been considered e Supplemental Box (Rule 70.2(c)).					
4. Additional	observations, if n	ecessary:						
			-					

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/BE 99/00071

v.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-24	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-24	YES
		Claims		NO NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-24	YES
		Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Prior art

Reference is made to the following document:

D4: EP-A-0 718 250 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 26 June 1996 (1996-06-26)

2. Novelty

- 2.1 Taking into account the objection regarding clarity raised below (cf. Box VIII), document D4, which is considered to be the closest prior art, describes (cf. comparative Example 5) a glass substrate from which that described in Claim 1 differs in that each of the dielectric layers comprises a sub-layer consisting of a "partially oxidized" alloy of two metals.
- 2.2 The multiple laminated partition glasses comprising such a substrate, described in Claims 16 and 17 to 19 respectively, are also considered novel.
- 2.3 The method of producing a substrate coated in that manner, described in Claims 20 to 24, is therefore also considered novel.

Consequently, the subject matter of Claims 1 to 24 is considered novel pursuant to PCT Article 33(2).

PCT/BE 99/00071

3. Inventive step (PCT Article 33(3))

None of the documents cited in the search report either mentions or suggests the partial oxidation (cf. Box VIII) of the alloy contained in the dielectric layers.

Consequently, the subject matter of Claims 1 to 24 is considered to involve an inventive step pursuant to PCT Article 33(3).

PCT/BE 99/00071

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 1 and, by extension, Claims 2 to 20 do not meet the requirements of PCT Article 6 for the following reasons:

- 1. The term "under-oxidized" used in Claim 1 is vaque and ambiguous, and gives rise to doubt as regards the meaning of the technical feature to which it refers. The subject matter of said claim is not therefore clearly defined (PCT Article 6).
- 2. Furthermore, insofar as this term can be understood, it appears that the alloy in question is not completely oxidized, but only partially or not at all. Document D4 (cf. comparative Example 5) describes a substrate bearing a coating in which the alloy of two metals (Ni/Cr) contained in the dielectric layers is not oxidized, since it is deposited in an inert atmosphere. Such anticipation leads to an objection in formal terms regarding novelty over D4 (PCT Article 33(2)).
- 3. Moreover, it is clear from the description, page 4, lines 14 to 17, that the alloy in question is partially oxidized. Consequently, contrary to the requirements of PCT Article 6 the scope of Claim 1 appears to be broader than that which is justified by the description.

In the course of the international preliminary examination, the term "under-oxidized" has therefore been interpreted as "partially oxidized" on the basis of the description, page 4, lines 14 to 17.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :		(11) Numéro de publication internationale:	WO 99/64362
C03C	A2	(43) Date de publication internationale: 16 déce	embre 1999 (16.12.99)

- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE99/00071
- (22) Date de dépôt international: 4 juin 1999 (04.06.99)
- (30) Données relatives à la priorité:
 98110439.1 8 juin 1998 (08.06.98) EP
- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): GLAVERBEL [BE/BE]; Chaussée de la Hulpe 166, B-1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort) (BE).
- (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): NOVIS, Yvan [BE/BE]; Rue de Petit Leez 157, B-5031 Grand-Leez (BE). DEPAUW, Jean-Michel [BE/BE]; Rue Eugène
- Toussaint 5, B-1083 Bruxelles (BE). DECROUPET, Daniel [BE/BE]; Try Al Hutte 21, B-5070 Fosses-la-Ville (BE).

 (74) Mandataires: VANDENBERGHEN, Lucienne etc.; Glaverbel,

1'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE).

Dépt. de la Propriété Industrielle, Centre R. & D., Rue de

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.

- (54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE COATED WITH A SILVER DEPOSIT
- (54) Titre: SUBSTRAT TRANSPARENT REVETU D'UNE COUCHE D'ARGENT

(57) Abstract

The invention concerns a coated transparent substrate which has been subjected to a heat treatment such as hardening or cambering and a method for making such a product, the coating comprising at least a metal deposit consisting of silver or silver alloy. The invention is characterised in that prior to said heat treatment, each metal deposit is in contact with two transparent non-absorbent dielectric layers, each comprising a sublayer based on a suboxide alloy of two metals. Said product is designed to be incorporated into a laminated glass sheet, for constituting a vehicle windscreen in particular.

(57) Abrégé

Substrat transparent revêtu ayant subi un traitement thermique de type trempe ou bombage et procédé de fabrication de ce produit, le revêtement comprenant au moins une couche métallique constituée d'argent ou d'alliage d'argent, caractérisé en ce que avant ledit traitement thermique, chaque couche métallique est en contact avec deux couches diélectriques transparentes non absorbantes, chacune comprenant une sous—couche à base d'un alliage sous—oxydé de deux métaux. Le produit selon l'invention est destiné à être incorporé à un vitrage feuilleté, destiné en particulier à constituer un pare—brise de véhicule.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	Fl	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
ΑU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	ТJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	ΙE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	$\mathbf{u}\mathbf{c}$	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	ΚZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DΕ	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Substrat transparent revêtu d'une couche d'argent

La présente invention se rapporte à un substrat transparent, en particulier à une feuille transparente revêtue, capable de supporter un traitement thermique de type trempe ou bombage sans dégradation du revêtement et destinée par exemple à être incorporée à un vitrage multiple ou feuilleté.

Plusieurs des termes utilisés pour décrire les propriétés d'un substrat revêtu ont des sens précis définis par une norme appropriée. Ceux utilisés dans la présente description comprennent les termes suivants, dont la plupart sont définis par la Commission Internationale de l'Eclairage («CIE»).

5

10

15

20

25

30

35

Dans la présente description, on utilise deux illuminants standard: l'Illuminant C et l'Illuminant A, tels que définis par la CIE. L'Illuminant C représente la lumière du jour moyenne d'une température de couleur de 6700K. L'Illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856K. Cet illuminant représente la lumière émise par des phares de voiture et est essentiellement utilisé pour évaluer les propriétés optiques de vitrages de véhicules.

Le terme "transmission lumineuse" (TLA) utilisé ici est tel que défini par la CIE, à savoir le flux lumineux transmis à travers un substrat en tant que pourcentage du flux lumineux incident de l'Illuminant A.

Le terme "transmission énergétique" (TE) utilisé ici est tel que défini par la CIE, à savoir l'énergie totale directement transmise à travers un substrat sans changement de longueur d'onde. Il exclut l'énergie absorbée par le substrat (AE).

Le terme "pureté de couleur" (P) utilisé ici se réfère à la pureté d'excitation mesurée avec l'Illuminant C tel que défini dans le Vocabulaire International de l'Eclairage de la CIE, 1987, pages 87 et 89. La pureté est définie selon l'échelle linéaire dans laquelle une source définie de lumière blanche a une pureté de zéro et la couleur pure a une pureté de 100%. Pour des fenêtres de véhicules la pureté du substrat revêtu est mesurée depuis la face externe de la fenêtre.

Le terme "longueur d'onde dominante" (λ_D) utilisé ici désigne la longueur de l'onde de crête dans la gamme transmise ou réfléchie par le substrat revêtu.

Le terme "matière non absorbante" utilisé ici désigne une matière dont l'indice de réfraction $[n(\lambda)]$ est supérieur à la valeur de l'indice d'absorption spectrale $[k(\lambda)]$ sur la totalité du spectre visible (380 à 780 nm).

Le terme "émissivité" (ɛ) utilisé ici désigne l'émissivité normale d'un substrat tel que définit dans le Vocabulaire International de l'Eclairage de la CIE.

2

Le terme "voile" utilisé ici désigne le pourcentage de lumière diffuse transmise par un matériau, mesuré selon la norme ASTM D 1003.

Les coordonnées de Hunter L, a, b utilisées ici mesurent la coloration d'un matériau telle que perçue par un observateur. Elles sont définies et mesurées selon la norme ASTM D 2244.

5

10

15

20

25

30

35

Il est devenu de plus en plus courant d'appliquer à des feuilles de verre plusieurs couches de revêtement, formant un empilement, pour modifier les propriétés de transmission et de réflexion de ces feuilles de verre. Des propositions antérieures de couches de métal et de matériaux diélectriques en de nombreuses combinaisons différentes ont été faites pour conférer au verre des propriétés optiques et énergétiques choisies.

Les vitrages utilisés dans le domaine automobile en particulier adoptent des formes de plus en plus complexes qui requièrent que les feuilles de verre qui entrent dans leur composition subissent un traitement thermique de bombage. Dans le domaine architectural également il est de plus en plus demandé que les vitrages adoptent des formes courbes ou que des feuilles de verre qu'ils comprennent aient subi une trempe thermique pour des raisons de résistance aux chocs et donc de sécurité. Or, la plupart des revêtements destinés à être déposés sur des feuilles de verre, surtout ceux déposés sous vide, sont incapables de résister de manière satisfaisante à de tels traitements thermiques. En particulier, leurs propriétés optiques se dégradent sensiblement durant de tels traitements. Dès lors, il est nécessaire d'appliquer les couches de revêtement sur les feuilles de verre après qu'elles aient adopté leur forme définitive ou qu'elles aient subi une trempe thermique, ce qui nécessite, en particulier dans le cas de verre bombé, des installations de dépôt particulièrement complexes. En effet, ces installations doivent permettre le dépôt de couches uniformes sur des substrats non plans.

Certaines propositions ont été faites pour palier cet inconvénient en utilisant des revêtements qui incorporent des couches constituées de matériaux capables lorsque le substrat revêtu est porté aux températures nécessaires à un traitement thermique de bombage ou de trempe, de prévenir la dégradation des propriétés optiques de l'empilement pendant la durée dudit traitement thermique.

Cette dégradation pourrait être notamment due d'une part à la diffusion d'oxygène de l'atmosphère ou des couches diélectriques à l'intérieur de l'empilement, aboutissant à l'oxydation des couches métalliques qu'il contient, et d'autre part à la diffusion de sodium du substrat de verre dans les couches inférieures de l'empilement.

La demande de brevet européen n° 761618 décrit un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique de couches sur un substrat de verre, selon lequel

3

la ou les couches métalliques fonctionnelles sont entourées de couches de protection constituées de matériaux aptes à fixer l'oxygène par oxydation, en particulier le niobium. L'absence de dégradation des couches métalliques est également due selon ce document au dépôt de la couche d'argent sous une atmosphère réactive comprenant au moins 10% d'oxygène.

La demande de brevet européen n° 336257 décrit un substrat de verre revêtu d'un empilement capable de résister aux traitements thermiques comprenant deux couches métalliques disposées alternativement avec trois couches diélectriques à base de stannate de zinc. La première couche métallique est entourée de couches de protection en titane et la seconde couche métallique est surmontée d'une couche de protection également constituée de titane. Ce matériau protège les couches métalliques en cours de traitement thermique en s'oxydant par combinaison avec les atomes d'oxygène diffusant dans l'empilement.

La demande de brevet européen n° 303109 décrit un substrat de verre revêtu d'un empilement comprenant une couche d'argent entourée de deux couches d'un alliage de nickel et de chrome, elles-mêmes entourées de deux couches d'un oxyde métallique particulier. Ce produit est destiné à subir un traitement thermique de bombage sous atmosphère oxydante durant lequel sa transmission lumineuse augmente sensiblement.

15

20

25

30

35

Le brevet américain n° 5584902 décrit un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique sur un substrat de verre d'un revêtement capable de résister à un traitement thermique de type trempe ou bombage, comprenant une couche d'argent entourée de deux couches d'un alliage de nickel et de chrome, elles-mêmes entourées de deux couches de nitrure de silicium.

Des empilements tels que proposés par ces documents comprennent des couches de protection des couches fonctionnelles métalliques composée elles-mêmes de métal non-oxydé avant un traitement thermique de type trempe ou bombage. Ces couches de protection vont s'oxyder en cours de traitement thermique, de sorte que les propriétés optiques du substrat revêtu vont être considérablement modifiées durant ce traitement. D'autre part, il est nécessaire que ces couches de protection ne soient pas oxydées jusqu'à leur interface avec les couches métalliques fonctionnelles, afin que celles-ci ne subissent pas elles-mêmes d'oxydation. Ceci est défavorable à l'obtention d'une transmission lumineuse élevée du produit fini.

La présente invention se rapporte à un substrat transparent portant un revêtement comprenant au moins une couche métallique constituée d'argent ou d'alliage d'argent, chaque couche métallique étant en contact avec deux couches diélectriques transparentes non absorbantes, le substrat revêtu étant destiné à subir

4

un traitement thermique de type trempe ou bombage, caractérisé en ce qu'avant ledit traitement thermique, chacune des couches diélectriques comprend une souscouche à base d'un alliage sous-oxydé de deux métaux.

5

10

15

20

25

30

35

Nous avons découvert que de façon surprenante, la présence dans un empilement selon l'invention de sous-couches à base d'un alliage de deux métaux sous oxydé avant traitement thermique protègent chaque couche métallique de l'empilement, ce qui permet d'obtenir un produit résistant particulièrement bien à ce traitement. On a également constaté que la transmission lumineuse du substrat revêtu au terme dudit traitement est plus élevée que lorsque des couches de protection métalliques sont utilisées. En effet, les sous-couches à base d'un alliage de deux métaux selon l'invention n'étant pas totalement oxydées avant traitement thermique, elles permettent l'absorption de l'oxygène diffusant dans l'empilement durant ce traitement et protègent donc les couches métalliques de toute oxydation. D'autre part, du fait que ces sous-couches sont sous-oxydées sur toute leur épaisseur avant le traitement thermique, la transmission lumineuse du produit après ce traitement est plus importante que si des sous-couches du même alliage non-oxydé avant traitement thermique avaient été utilisées. Par ailleurs, la structure elle-même de sous-couches de protection sous-oxydées en cours de dépôt est plus favorables aux propriétés optiques du produit fini que lorsque ces sous-couches ne sont oxydées que durant le traitement thermique consécutif au dépôt de l'empilement.

De préférence, les sous-couches à base d'un alliage de deux métaux comprennent du Ni et du Cr. Cet alliage une fois oxydé en cours de dépôt et de traitement thermique, présente une transparence plus élevée que celle de sous-couches à base d'alliages d'autres métaux. En outre, l'utilisation d'un alliage de Ni et Cr permet au produit fini, en combinaison avec les différentes couches de l'empilement, de présenter des propriétés optiques avantageuses.

Selon une forme préférée de l'invention, au moins la sous-couche à base d'un alliage de deux métaux la plus éloignée du substrat est surmontée d'une sous-couche comprenant un composé nitruré, de préférence un nitrure de Si, d'Al ou d'un alliage de ces éléments. De tels matériaux jouent le rôle de barrière à la diffusion d'oxygène dans l'empilement et limitent par conséquent la quantité de cet élément aboutissant à la sous-couche à base d'un alliage de deux métaux sous-jacente. Ceci est avantageux car rend possible de procéder à un traitement thermique dans des conditions très oxydantes sans devoir épaissir les sous-couches à base d'un alliage de deux métaux. En surmontant ladite sous-couche à base d'un alliage de deux métaux d'une sous-couche d'un composé nitruré, la sous-couche ainsi recouverte est alors toujours capable d'absorber la totalité de l'oxygène qui

l'atteint et conserve ainsi son effet de protection de la couche métallique sousjacente.

Dans une forme préférée d'un produit selon l'invention, au moins une couche métallique est en contact avec une sous-couche sous-jacente composée d'un oxyde d'un métal, notamment choisi parmi le Ti, le Ta, le Nb et le Sn. Ces métaux présentent une structure cristalline qui favorise la recristallisation de l'Ag durant le traitement thermique selon un mode tel que substantiellement aucun voile visible n'apparaisse dans le produit fini. Ceci est avantageux car lorsqu'un empilement comprenant une couche métallique est soumis à un traitement thermique de type trempe ou bombage, la structure cristalline de cette couche subit des modifications qui peuvent se traduire macroscopiquement par l'apparition d'un voile dans l'empilement, visible dans le produit fini. Un tel voile est considéré comme inesthétique.

10

20

25

30

35

Avantageusement, au moins la sous-couche à base d'un alliage de deux métaux la plus proche du substrat est en contact avec une sous-couche sous-jacente d'oxyde de Ti. Ceci est avantageux car les propriétés optiques d'un empilement destiné à subir un traitement thermique de type trempe ou bombage peuvent être détériorées par la diffusion dans les couches inférieures de cet empilement de sodium migrant depuis les couches superficielles du substrat de verre. L'oxyde de Ti présente des propriétés propres à bloquer cette migration.

De préférence, la couche diélectrique en contact avec le substrat est constituée de sous-couches d'oxydes de métaux ou d'alliages de métaux. Cette couche étant la plus éloignée de la principale source de diffusion d'oxygène dans l'empilement durant un traitement thermique, à savoir l'atmosphère, il n'est pas indispensable qu'elle comprenne une sous-couche de nitrure destinée à bloquer la diffusion en question.

Dans une autre forme préférée de l'invention, chaque couche métallique de l'empilement est composée d'un alliage d'Ag et de Pt ou de Pd. L'adjonction d'un de ces éléments à l'Ag confère à l'empilement une meilleure tenue à la corrosion due à l'humidité ambiante.

Les couches de revêtement peuvent être complétées par une couche mince (2-5 nm) terminale qui procure à l'empilement une durabilité chimique et/ou mécanique améliorée, sans altération sensible de ses propriétés optiques. Des oxydes, nitrures et oxynitrures de silicium, d'aluminium ou d'un alliage de ces éléments conviennent à cet effet. La silice (SiO₂) est généralement préférée.

Lorsqu'un empilement selon l'invention comprend une seule couche métallique, de préférence l'épaisseur optique de la couche diélectrique la plus proche du substrat est comprise entre 50 et 90 nm, celle de l'autre couche diélectrique entre

5

15

20

25

30

35

70 et 110 nm, celle des sous-couches à base d'un alliage de deux métaux entre 3 et 24 nm et l'épaisseur géométrique de la couche métallique entre 8 et 15 nm. Ces gammes d'épaisseurs permettent d'obtenir un substrat revêtu qui présente après un traitement thermique de type trempe ou bombage, un niveau de voile inférieur à 0,3 %.

Un tel empilement déposé sur un substrat de verre sodocalcique clair de 4 mm d'épaisseur confère de préférence à ce dernier après un traitement de type trempe ou bombage une TLA supérieure à 77 %, une émissivité inférieure à 0,08, de préférence inférieure à 0,05, une longueur d'onde dominante en réflexion de 450 à 500 nm, de manière plus préférée de 470 à 500 nm, et une pureté de couleur en réflexion de 5 à 15 %.

De préférence, les épaisseurs des couches et sous-couches d'un revêtement selon l'invention comprenant une seule couche métallique choisies parmi les épaisseurs préférées sont telles qu'en cours de traitement thermique, la variation de TLA du substrat revêtu soit inférieure à 10 %, celle de sa longueur d'onde dominante en réflexion ne dépasse pas 3 nm et celle de sa pureté de couleur en réflexion ne dépasse pas 5 %.

Un tel produit peut entrer dans la fabrication de vitrages multiples dits à faible émissivité pour bâtiments. Dans ce cas, il est associé à au moins une feuille de matière vitreuse transparente de laquelle il est séparé par un volume gazeux délimité par un espaceur périphérique. Dans un tel vitrage, la surface revêtue est dirigée vers l'espace gazeux. Dans le cas de l'utilisation architecturale d'un produit selon l'invention, l'empilement pourra ne comprendre qu'une seule couche métallique.

Il est remarquable que l'émissivité après un traitement de trempe thermique des substrats revêtus selon l'invention est du même ordre de grandeur que celle de vitrages dits à basse émissivité classiques, c'est à dire n'ayant pas subi de traitement thermique, laquelle est généralement inférieure à 0.10, dans le cas de revêtements déposés par pulvérisation cathodique, pour des TLA4 de l'ordre de 80%. Des vitrages multiples incorporant une feuille de verre revêtue selon l'invention et ayant subi un traitement thermique de type trempe ou bombage, offrent donc des qualités optiques équivalentes à celles de tels vitrages comprenant une feuille de verre revêtue n'ayant pas subi de traitement thermique tout en présentant lorsque le substrat revêtu est trempé, une meilleure résistance mécanique aux chocs et en offrant une sécurité accrue aux occupants des locaux dans lesquels ces vitrages sont installés.

Lorsqu'un empilement selon l'invention comprend deux couches métalliques, de préférence l'épaisseur optique de la couche diélectrique la plus

7

proche du substrat est comprise entre 50 et 80 nm, celle de la couche diélectrique la plus éloignée du substrat entre 40 et 70 nm, celle de la couche diélectrique intermédiaire entre 130 et 170 nm, celle des sous-couches à base d'un alliage de deux métaux entre 3 et 24 nm et l'épaisseur géométrique des couches métalliques entre 8 et 15 nm.

Un tel empilement déposé sur un substrat de verre sodocalcique clair de 2,1 mm d'épaisseur confère à ce dernier après un traitement thermique de trempe ou de bombage, un niveau de voile inférieur à 0,5 % et une TLA de plus de 76%, une longueur d'onde dominante en réflexion comprise entre 450 et 500 nm, de manière plus préférée de 470 à 500 nm, et une pureté de couleur en réflexion comprise entre 5 et 15 %.

Un tel produit peut entrer dans la composition d'un vitrage multiple. Il est aussi avantageusement utilisé dans la composition d'un vitrage feuilleté, en particulier un pare-brise de véhicule. Pour des pare-brise de véhicules l'exigence légale de transmission lumineuse (TLA) est d'au moins 70% aux USA et d'au moins 75% en Europe. Vis-à-vis du rayonnement solaire, l'énergie totale directement transmise (TE) est de préférence inférieure à 50%. Un autre facteur est la coloration du substrat revêtu qui doit répondre aux exigences imposées en la matière par l'industrie automobile. Ce sont de tels impératifs qui imposent généralement que le revêtement selon l'invention appliqué sur l'une des feuilles de verre d'un vitrage feuilleté destiné à former un pare-brise de véhicule comprenne au moins deux couches métalliques. Lorsque le substrat revêtu est utilisé dans une telle structure, l'emploi d'une couche mince terminale telle que citée ci-dessus est souhaitable pour mettre le vitrage feuilleté à l'abri d'un éventuel délaminage.

20

25

30

35

Les couches métalliques d'un revêtement selon l'invention incorporé à un pare-brise de véhicule peuvent êtres reliées à une source de courant électrique de sorte qu'elles libèrent de la chaleur par effet joule. Dès lors, un tel pare-brise pourra aisément être dégivré ou désembué.

L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'un produit tel que décrit précédemment, utilisant une technique de dépôt des couches de revêtement dudit produit par pulvérisation cathodique.

De préférence, chaque couche métallique est déposée sous une atmosphère oxydante, en particulier composée d'argon et d'oxygène. Dans des formes spécialement préférées de l'invention, l'atmosphère de dépôt de chaque couche métallique comprend moins de 10 % d'oxygène, de préférence de 3 à 7 %. Ces concentrations permettent d'obtenir une stabilité thermique desdites couches meilleure que celle de couches identiques déposées sous atmosphère inerte, tout en

étant suffisamment faibles que pour éviter tout risque d'oxydation du métal durant son dépôt.

De préférence, les matériaux composant les couches diélectriques, hormis les sous-couches à base d'un alliage de deux métaux, sont déposées à partir de cathodes alimentées par un courant alternatif. Un tel procédé offre l'avantage de produire des couches de densité et de structure telles que ces couches s'opposent plus efficacement à la diffusion de sodium et d'oxygène dans l'empilement lors d'un traitement thermique de trempe ou de bombage, que lorsque des cathodes alimentées par un courant continu sont utilisées pour déposer les mêmes couches. Néanmoins, le bénéfice en termes de densité et de structure de couches n'est obtenu par le procédé en question qu'à partir d'une épaisseur de couche supérieure à celles des sous-couches à base d'un alliage de deux métaux. Pour cette raison, ces dernières ne sont pas déposées par ledit procédé.

10

15

20

25

30

35

L'invention sera maintenant décrite plus en détail, en se référant aux exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLES

Deux types d'échantillons de feuilles de substrat de verre sodocalcique clair, respectivement de 2,1 mm et de 4 mm d'épaisseur traversent un dispositif de dépôt en ligne comprenant cinq enceintes de dépôt sous vide (à une pression de 0,3 Pa), un convoyeur de substrat, des sources de puissance et des vannes d'admission de gaz. Chaque enceinte de dépôt contient des cathodes de pulvérisation assistée par magnétron, des entrées de gaz et une sortie d'évacuation, le dépôt étant obtenu par déplacement du substrat plusieurs fois sous les cathodes.

La première enceinte comprend deux cathodes pourvues de cibles formées de titane. Ces cathodes sont alimentées par une source de courant alternatif auxquelles elles sont raccordées de manière à fonctionner en alternance l'une de l'autre selon la fréquence du courant, pour déposer sous une atmosphère d'oxygène et d'argon une première couche d'oxyde de Ti. La deuxième enceinte comprend une cathode d'alliage de Ni et de Cr alimentée par une source de courant continu, pour déposer sous une atmosphère d'oxygène et d'argon une sous-couche non absorbante d'alliage sous-oxydé de Ni et de Cr. La troisième enceinte est identique à la première pour déposer une troisième sous-couche d'oxyde de Ti. La quatrième enceinte est subdivisée en deux compartiments. Le premier comprend une cathode d'Ag alimentée par une source de courant continu pour déposer sous une atmosphère d'argon et d'oxygène une couche d'Ag métallique, le second comprend une cathode d'alliage de Ni et de Cr alimentée par une source de courant continu,

10

15

20

25

30

35

pour déposer sous une atmosphère d'oxygène et d'argon plus oxydante que celle du premier compartiment une sous-couche non absorbante d'alliage sous-oxydé de Ni et de Cr. La cinquième enceinte comprend deux cathodes de silicium alimentées par une source de courant alternatif, pour déposer sous une atmosphère d'azote une sous-couche non absorbante de nitrure de silicium. Cette séquence de chambres est répétée pour le dépôt d'un empilement comprenant deux couches métalliques.

Le tableau A rassemble les propriétés optiques et thermiques avant (numéros avec apostrophes) et après traitement thermique de substrats revêtus destinés à entrer dans la composition de vitrages multiples. Les épaisseurs données le sont en nm.

Dans ce cas, on dépose dans l'ordre sur un substrat de verre sodocalcique clair de 4 mm d'épaisseur:

une sous-couche non absorbante d'oxyde de titane,

une sous-couche de protection non-absorbante d'alliage sous-oxydé de nickel et de chrome dans un rapport massique 80/20,

une sous-couche non-absorbante d'oxyde de titane,

une couche d'argent

une sous-couche de protection non-absorbante d'alliage sous-oxydé de nickel et de chrome dans un rapport massique 80/20,

une sous-couche de nitrure de silicium.

Le substrat revêtu est ensuite soumis à un traitement thermique de trempe consistant en un préchauffage d'une durée de 3 min à 570°C suivi d'un chauffage de trempe d'une durée de 3 min à 700°C.

Le tableau B rassemble les propriétés optiques et thermiques avant (A) et après (A') traitement thermique d'un substrat revêtu d'un empilement non conforme à l'invention et destiné à entrer dans la composition de vitrages multiples. Cet empilement comprend des couches de protection de la couche métallique composées d'un alliage non oxydé de Ni et de Cr. Cet exemple comparatif montre qu'un tel empilement présente une émissivité ainsi qu'un niveau de voile plus élevés que les produits selon l'invention.

Le tableau C rassemble les propriétés optiques et thermiques avant (numéros avec apostrophes) et après traitement thermique de substrats revêtus destinés à entrer dans la composition de vitrages feuilletés. Les épaisseurs données le sont en nm.

Dans ce cas, on dépose dans l'ordre sur un substrat de verre clair sodocalcique clair de 2,1 mm d'épaisseur:

une sous-couche non absorbante d'oxyde de titane,

5

10

15

20

25

une sous-couche de protection non-absorbante d'alliage sous-oxydé de nickel et de chrome dans un rapport massique 80/20,

une sous-couche non-absorbante d'oxyde de titane,

une couche d'argent

une sous-couche de protection non-absorbante d'alliage sous-oxydé de nickel et de chrome dans un rapport massique 80/20,

une sous-couche de nitrure de silicium

une sous-couche d'oxyde de titane

une sous-couche de protection non-absorbante d'alliage sous-oxydé de nickel et de chrome dans un rapport massique 80/20,

une couche d'argent

une sous-couche de protection non-absorbante d'alliage sous-oxydé de nickel et de chrome dans un rapport massique 80/20,

une sous-couche de nitrure de silicium.

Le substrat revêtu est ensuite soumis à un traitement thermique de bombage à une température de 635°C pendant une durée de 12 min.

Il est alors incorporé à un panneau feuilleté comprenant, dans l'ordre, ledit substrat revêtu, une couche adhésive de polyvinylbutyral (PVB) d'une épaisseur de 0,76 mm et une seconde feuille de verre sodocalcique clair d'une épaisseur de 2,1 mm. L'exemple 17" donne les propriétés optique d'un vitrage feuilleté comprenant un substrat revêtu selon l'exemple 17.

Lorsque des empilements selon les exemples du tableau C sont destinés à être utilisés dans des vitrages multiples pour bâtiment, ils sont déposés sur un substrat de verre sodocalcique de 4 ou 6 mm d'épaisseur. Les propriétés optiques rassemblées dans ledit tableau demeurent identiques, à l'exception de la TLA qui baisse d'environ 0.5 % par mm d'accroissement de l'épaisseur du substrat.

TABLEAU A

Ex.	1	1'	2	2'	3	3'
TiO ₂ (nm)	19.0	19.0	21.5	21.5	15.5	15.5
NiCrOx (nm)	10.0	10.0	6.0	6.0	6.0	6.0
TiO ₂ (nm)	0.0	0.0	0.0	0.0	6.0	6.0
Ag (nm)	13.5	13.5	14.0	14.0	14.0	14.0
NiCrOx (nm)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
Si_3N_4 (nm)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
TLA4 (%)	76.5	81.4	74.7	80.2	74.1	78.1
ε	0.050	0.050	0.050	0.040	0.050	0.030
λ_{D} (nm)	475.2	474.2	478.7	476.4	478.1	477.6
P (%)	22.1	20.2	17.7	16.3	18.1	14.1
voile (%)	0.20	0.20	0.16	0.19	0.16	0.18

Ex.	4	4'	5	5'	6	6'
TiO ₂ (nm)	17.5	17.5	17.5	17.5	11.5	11.5
NiCrOx (nm)	7.5	7.5	7.5	7.5	6.0	6.0
TiO ₂ (nm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Ag (nm)	10.5	10.5	10.5	10.5	23.0	23.0
NiCrOx (nm)	6.0	6.0	12.0	12.0	6.0	6.0
Si ₃ N ₄ (nm)	21.0	21.0	15.0	15.0	6.0	6.0
TLA4 (%)	79.0	81.9	78.0	78.5	80.0	82.0
ε	0.080	0.058	0.075	0.062	0.092	0.074
$\lambda_{\rm D}$ (nm)	477.5	471.8	479.6	478.1	497.9	482.5
P (%)	15.4	10.5	15.6	9.3	6.2	34.1
voile (%)	0.10	0.18	0.10	0.17	0.16	0.29

TABLEAU A (suite)

Ex.	7	7'	8	8'	9	9,
TiO ₂ (nm)	23.0	23.0	23.0	23.0	13.0	13.0
NiCrOx (nm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
TiO_2 (nm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Ag (nm)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
NiCrOx (nm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Si_3N_4 (nm)	50.0	50.0	21.0	21.0	21.0	21.0
TLA4 (%)	84.0	87.4	76.0	77.1	80.0	83.1
ε	0.090	0.073	0.099	0.076	0.095	0.066
λ_{D} (nm)	**	453.4	481.4	482.1	478.6	473.7
P (%)	**	7.7	12.0	6.8	16.0	12.3
voile (%)	0.12	0.27	0.14	0.25	0.08	0.20

TABLEAU B

Ex.	SnO2	NiCr	Ag	NiCr	SnO2	TLA4	ε	λ_{D}	P	voile
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(%)		(nm)	(%)	(%)
Α	38.0	1.2	10.5	1.2	46.0	68.0	0.090	474.5	14.5	0.20
A'	38.0	1.2	10.5	1.2	46.0	77.5	0.130	470.0	20.0	0.40

 $N.B.:\, \lambda_D$ et P sont mesurées en réflexion côté empilement.

13

TABLEAU C

Ex.	10	10'	11	11"	12	12'	13	13'
TiO ₂ (nm)	13.0	13.0	14.0	14.0	14.0	14.0	13.0	13.0
NiCrOx (nm)	7.5	7.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
TiO ₂ (nm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Ag (nm)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
NiCrOx (nm)	3.3	3.3	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Si ₃ N ₄ (nm)	44.5	44.5	46.0	46.0	47.0	47.0	51.0	51.0
TiO2 (nm)	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
NiCrOx (nm)	3.0	3.0	3.0	3.0	1.7	1.7	1.7	1.7
TiO2 (nm)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ag (nm)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
NiCrOx (nm)	6.0	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0	6.0	6.0
Si3N4 (nm)	21.0	21.0	22.0	22.0	22.0	22.0	27.0	27.0
TLA (%)	71.0	76.4	71.0	77.2	72.0	78.5	72.0	78.1
λ_{D} (nm)	498.7	484.0	516.9	487.9	497.8	485.6	475.3	540.5
P (%)	1.83	13.2	2.3	11.1	3.4	13.0	13.4	4.0
voile (%)	0.11	0.48	0.14	0.46	0.12	0.48	0.10	0.45

TABLEAU C (suite)

Ex.	14	14'	15	15'	16	16'	17	17'	17"
TiO ₂ (nm)	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
NiCrOx (nm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
TiO ₂ (nm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Ag (nm)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
NiCrOx (nm)	1.7	1.7	1.7	1.7	3.2	3.2	2.5	2.5	2.5
Si_3N_4 (nm)	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0
TiO2 (nm)	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
NiCrOx (nm)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
TiO2 (nm)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ag (nm)	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
NiCrOx (nm)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Si3N4 (nm)	32.0	32.0	27.0	.27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
TLA (%)	72.0	78.3	72.0	78.2	71.0	77.2	71.0	77.5	76.9
TE (%)									40.8
λ_{D} (nm)	**	476.8	455.7	480.0	**	477.9	**	478.3	477.6
P (%)	**	9.6	6.1	17.3	**	14.7	**	16.2	10.7
voile (%)	0.09	0.48	0.12	0.47	0.08	0.47	0.10	0.46	0.46

 $N.B.: \ \lambda_D$ et P sont mesurées en réflexion côté verre.

** : nuance pourpre pour laquelle aucune valeur précise de λ_{D} et P ne peut être déterminée.

10

15

20

25

REVENDICATIONS

- 1. Substrat transparent portant un revêtement comprenant au moins une couche métallique constituée d'argent ou d'alliage d'argent, chaque couche métallique étant en contact avec deux couches diélectriques transparentes non absorbantes, le substrat revêtu étant destiné à subir un traitement thermique de type trempe ou bombage, caractérisé en ce qu'avant ledit traitement thermique, chacune des couches diélectriques comprend une sous-couche à base d'un alliage de deux métaux sous-oxydé.
- 2. Substrat transparent portant un revêtement selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit alliage est à base de Ni et de Cr.
- 3. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'au moins une couche métallique dudit revêtement est en contact avec au moins une sous-couche sous-jacente d'un oxyde d'un métal choisi parmi le Ti, le Ta, le Nb et le Sn.
- 4. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins la sous-couche à base d'un alliage sous-oxydé de deux métaux la plus proche du substrat est en contact avec une sous-couche sous-jacente d'oxyde de Ti.
- 5. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche diélectrique comprise entre le substrat et la première couche métallique est constituée de sous-couches d'oxydes de métaux ou d'alliages de métaux.
- 6. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'au moins une couche diélectrique comprend une sous-couche à base d'un nitrure.
- 7. Substrat portant un revêtement selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit nitrure est un nitrure de Si, d'Al ou d'un alliage de ces éléments.
- 8. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que chaque couche métallique est constituée d'un alliage d'argent et de platine ou de palladium.
 - 9. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit revêtement contient une seule couche métallique.

10

15

20

25

30

Œ.

- 10. Substrat transparent portant un revêtement selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'épaisseur optique de la couche diélectrique la plus proche du substrat est comprise entre 50 et 90 nm, celle de l'autre couche diélectrique entre 70 et 110 nm, celle des sous-couches à base d'un alliage de deux métaux entre 3 et 24 nm et l'épaisseur géométrique de la couche métallique entre 8 et 15 nm.
- 11. Substrat transparent portant un revêtement selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il présente après un traitement thermique de type trempe ou bombage, un niveau de voile inférieur à 0,3 % et une émissivité inférieure à 0,08, de préférence inférieure à 0,05.
- 12. Substrat transparent portant un revêtement selon la revendication 11, caractérisé en ce que durant un traitement thermique de type trempe ou bombage, sa transmission lumineuse sous illuminant A varie de moins de 10%, sa pureté de couleur en réflexion de moins de 5% et sa longueur d'onde dominante en réflexion de moins de 3 nm.
- 13. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit revêtement comprend deux couches métalliques.
- 14. Substrat transparent portant un revêtement selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'épaisseur optique de la couche diélectrique la plus proche du substrat est comprise entre 50 et 80 nm, celle de la couche diélectrique la plus éloignée du substrat entre 40 et 70 nm, celle de la couche diélectrique intermédiaire entre 130 et 170 nm, celle des sous-couches à base d'un alliage de deux métaux entre 3 et 24 nm et l'épaisseur géométrique des couches métalliques entre 8 et 15 nm.
- 15. Substrat transparent portant un revêtement selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il présente après un traitement thermique de type trempe ou bombage, un niveau de voile inférieur à 0,5 % et une TLA supérieure à 76%.
- 16. Vitrage multiple caractérisé en ce qu'il comprend un substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 15.
- 17. Vitrage feuilleté caractérisé en ce qu'il comprend un substrat revêtu selon l'une des revendications 1 à 15.
- 18. Vitrage feuilleté selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il constitue un pare-brise de véhicule.
 - 19. Pare-brise de véhicule selon la revendication 18, caractérisé en ce que les couches métalliques sont raccordées à une source de courant.

PCT/BE99/00071

- 20. Procédé de fabrication d'un substrat transparent portant un revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que les couches dudit revêtement sont déposées par pulvérisation cathodique.
- 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que 5 chaque couche métallique est déposée sous une atmosphère oxydante.
 - 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que ladite atmosphère comprend moins de 10% d'oxygène.
 - 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que ladite atmosphère comprend de 3 à 7% d'oxygène.
- 24. Procédé selon l'une des revendications 20 à 23, caractérisé en ce qu'au moins une sous-couche de chaque couche diélectrique est déposée à partir de cathodes alimentées par un courant alternatif.

作り

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6:

C03C 17/36

(11) Numéro de publication internationale: WO 99/64362

(43) Date de publication internationale: 16 décembre 1999 (16.12.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE99/00071

(22) Date de dépôt international: 4 juin 1999 (04.06.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98110439.1 8 juin 1998 (08.06.98) EP

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): GLAVERBEL [BE/BE]; Chaussée de la Hulpe 166, B-1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort) (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): NOVIS, Yvan [BE/BE]; Rue de Petit Leez 157, B-5031 Grand-Leez (BE). DEPAUW, Jean-Michel [BE/BE]; Rue Eugène Toussaint 5, B-1083 Bruxelles (BE). DECROUPET, Daniel [BE/BE]; Try Al Hutte 21, B-5070 Fosses-la-Ville (BE).

(74) Mandataires: VANDENBERGHEN, Lucienne etc.; Glaverbel, Dépt. de la Propriété Industrielle, Centre R. & D., Rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:
13 avril 2000 (13.04.00)

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE COATED WITH A SILVER DEPOSIT

(54) Titre: SUBSTRAT TRANSPARENT REVETU D'UNE COUCHE D'ARGENT

(57) Abstract

The invention concerns a coated transparent substrate which has been subjected to a heat treatment such as hardening or cambering and a method for making such a product, the coating comprising at least a metal deposit consisting of silver or silver alloy. The invention is characterised in that prior to said heat treatment, each metal deposit is in contact with two transparent non-absorbent dielectric layers, each comprising a sublayer based on a suboxide alloy of two metals. Said product is designed to be incorporated into a laminated glass sheet, for constituting a vehicle windscreen in particular.

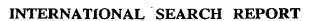
(57) Abrégé

Substrat transparent revêtu ayant subi un traitement thermique de type trempe ou bombage et procédé de fabrication de ce produit, le revêtement comprenant au moins une couche métallique constituée d'argent ou d'alliage d'argent, caractérisé en ce que avant ledit traitement thermique, chaque couche métallique est en contact avec deux couches diélectriques transparentes non absorbantes, chacune comprenant une sous—couche à base d'un alliage sous—oxydé de deux métaux. Le produit selon l'invention est destiné à être incorporé à un vitrage feuilleté, destiné en particulier à constituer un pare—brise de véhicule.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	เบ	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
ΑZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
ВJ	Bénin	ΙE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JР	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	ΚZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		





onal Application No. PCT/BE 99/00071

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C03C17/36		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	eation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classificat ${\tt C03C}$	ion symbols)	
	tion searched other than minimum documentation to the extent that		
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
А	EP 0 745 569 A (SAINT GOBAIN VIT 4 December 1996 (1996-12-04) claims 1-20; figure	RAGE)	1-3, 16-24
Α	FR 2 641 271 A (GLAVERBEL) 6 July 1990 (1990-07-06) claims 1-4,14,15; example 3		1-5, 16-24
А	EP 0 761 618 A (SAINT GOBAIN VIT 12 March 1997 (1997-03-12) cited in the application claims 1-5,11,13-15	RAGE)	1-24
Α	EP 0 718 250 A (SAINT GOBAIN VIT 26 June 1996 (1996-06-26) page 6, line 3 - line 35 	RAGE)	6,7
Fun	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
"A" docum	ategories of cited documents : nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention	the application but
filing "L" docum which	document but published on or after the international date lent which may throw doubts on priority claim(s) or n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in	t be considered to cument is taken alone claimed invention
other	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or rmeans nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	document is combined with one or ments, such combination being obvio in the art. "&" document member of the same patent	us to a person skilled
Date of the	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	arch report
4	4 February 2000	11/02/2000	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	-
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Reedijk, A	

1

Information on patent family members

Inte Ional Application No PCT/BE 99/00071

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date	
EP 74	5569	Α	04-12-1996	FR	2734811 A	06-12-1996
				JP	9104085 A	22-04-1997
				US	5965246 A	12-10-1999
FR 26	41271	A	06-07-1990	BE	1002992 A	15-10-1991
				СН	679580 A	13-03-1992
				DE	3941027 A	12-07-1990
				DK	635589 A	06-07-1990
				GB	2229737 A,B	03-10-1990
				JP	2289449 A	29-11-1990
				JP	2876325 B	31-03-1999
				LÜ	87646 A	10-07-1990
				NL	8903147 A	01-08-1990
				NO	174500 B	07-02-1994
				SE	469523 B	19-07-1993
				SE	8904231 A	06-07-1990
				US	5110662 A	05-05-1992
EP 76	1618	Α	12-03-1997	DE	19533053 C	17-04-1997
EP 71	8250	 A	26-06-1996	FR	2728559 A	28-06-1996
				JP	8238710 A	17-09-1996
				US	5935702 A	10-08-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire WO 4188 A	andataire (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après			e recherche internationale point 5 ci–après	
Demande internationale nº	Date du dépôt international(jour/mois/année)		(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année)		
PCT/BE 99/00071	04/06/1999		08/06/1998		
Déposant GLAVERBEL et al.					
Le présent rapport de recherche internation déposant conformément à l'article 18. Un Ce rapport de recherche internationale co	e copie en est trans omprend2	mise au Bureau internationa	al.	·	
Base du rapport					
a. En ce qui concerne la langue, la langue dans laquelle elle a été dé	recherche internation posée, sauf indicati	nale a été effectuée sur la l on contraire donnée sous le	base de la demande i e même point.	internationale dans la	
la recherche international	e a été effectuée su	r la base d'une traduction d	e la demande interna	tionale remise à l'administration.	
 b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas é la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences : contenu dans la demande internationale, sous forme écrite. déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur. remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite. remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur. La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie. La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à ce du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie. 					
1 =	 Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I). Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II). 				
4. En ce qui concerne le titre, X le texte est approuvé tel d Le texte a été établi par l'	•	•			
présenter des observatio de recherche internations	e cadre III) a été éta ns à l'administration ale.	oli par l'administration confo dans un délai d'un mois à d	ormément à la règle 3 compter de la date d'	8.2b). Le déposant peut expédition du présent rapport	
6. La figure des dessins à publier avec suggérée par le déposan	t.		X	Aucune des figures n'est à publier.	
parce que le déposant n'					
parce que cette figure caractérise mieux l'invention.					

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 0 3 AUG 2000

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire WO 4188 A		ssier du déposant ou du	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examer prétiminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)			
Demande internationale nº		tionale n°	Date du dépot international (jo	ur/mois/anne	ee) Date de priorité (jour/mois/année)	
PCT/BE9	99/00	071	04/06/1999		08/06/1998	
Classification C03C17/		rnationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nation	ale et CIB		
Déposant GLAVEF	BEL	et al.				
			ninaire international, établi pa sant conformément à l'article		aration chargée de l'examen préliminaire	
2. Ce R	APPC	PRT comprend 5 feuilles	, y compris la présente feuille	de couver	ture.	
é l' a	té mo admir dmini	difiées et qui servent de	base au présent rapport ou camen préliminaire internatio	de feuilles	on, des revendications ou des dessins qui ont contenant des rectifications faites auprès de règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions	
3. Le pr	ésent ⊠	rapport contient des ind	ications relatives aux points	suivants:		
II		• •				
III		Absence de formulation d'application industriell	n d'opinion quant à la nouve: e	uté, l'activ	ité inventive et la possibilité	
IV		Absence d'unité de l'in	vention			
V	V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration				l'activité inventive et la possibilité ette déclaration	
VI		Certains documents cit			•	
VII		Irrégularités dans la de				
VIII	Ø	Observations relatives	à la demande internationale			
Date de pre internationa		tion de la demande d'exame	en préliminaire Dat	d'achèvem	ent du présent rapport	
15/12/19	99		01.	8.2000		
	rélimin	postale de l'administration cl aire international:	nargée de For	ctionnaire a	utorisé	
<u>)</u>	D-80 Tél.	ce européen des brevets 0298 Munich +49 89 2399 - 0 Tx: 52365		sson, O	August San	
	Fax:	+49 89 2399 - 4465	N° -	le téléphone	+49 89 2399 8449	

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/BE99/00071

I.	Base	du	rapport	Ĺ
----	------	----	---------	---

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.):

		apport, comme "initialement deposees" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contienne as de modifications.) :						
	Description, pages:							
	1-4,	6-14	version initiale					
	5		reçue(s) le		19/07/2000	avec la lettre du	19/07/2000	
	Rev	rendications, N°:						
	10-	24	version initiale					
	1-9		reçue(s) le		19/07/2000	avec la lettre du	19/07/2000	
2.	Les	modifications ont e	entrainé l'annulation	:				
		de la description,	pages :					
		des revendications	s, n°°:					
		des dessins,	feuilles :					
3.		Le présent rapport comme allant au-c (règle 70.2(c)):	t a été formulé abst delà de l'exposé de	raction faite l'invention t	(de certaines el qu'il a été d) des modifications, éposé, comme il est	qui ont été considérées t indiqué ci-après	
4.	Obs	servations complém	nentaires, le cas écl	héant :				

- V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- 1. Déclaration

Nouveauté Oui : Revendications 1-24

Non: Revendications

Activité inventive Oui : Revendications 1-24

Non: Revendications

Possibilité d'application industrielle Oui : Revendications 1-24

Non: Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée



PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui d cette déclaration

1. Etat de l'art

Il est fait référence au document suivant :

D4: EP-A-0 718 250 (SAINT GOBAIN VITRAGE) 26 juin 1996 (1996-06-26)

2. Nouveauté

- 2.1. Tenant compte de l'objection de clarté soulevée ci-dessous (cf. VIII), Le document D4, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche, décrit (cf. exemple comparatif 5) un vitrage dont diffère celui qui fait l'objet de la revendication 1 en ce que chacune des couches diélectriques comprend une sous-couche à base d'un alliage de deux métaux "partiellement oxydé".
- 2.2. Les vitrages multiples et feuilletés comprenant un tel substrat, objet respectivement des revendications 16 et 17-19 sont également considérés comme nouveau.
- 2.3. Le procédé de fabrication d'un substrat ainsi revêtu, objet des revendications 20-24 est donc aussi considéré comme nouveau.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-24, est considéré comme nouveau au sens de l'Article 33(2) PCT.

3. Activité inventive (Article 33(3)PCT)

Aucun des documents cités dans le rapport de recherche ne mentionne ni ne suggère l'oxydation partielle (cf VIII) de l'alliage compris dans les couches diélectriques.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-24, est considéré comme impliquant une activité inventive au sens de l'Article 33(2) PCT.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

La revendication 1, et par voie de conséquence les revendications 2-20 ne remplissent pas les conditions de l'Article 6 PCT pour les raisons suivantes :

- 1. Le terme "sous-oxydé" utilisé dans la revendication 1 est vague et équivoque, et laisse un doute quant à la signification de la caractéristique technique à laquelle il se réfère. L'objet de ladite revendication n'est donc pas clairement défini (article 6 PCT).
- 2. De plus, pour autant que ce terme puisse être compris, il semble signifier que l'alliage en question n'est pas totalement oxydé, mais partiellement ou pas du tout oxydé. Or, le document D4 (cf. exemple comparatif 5) décrit un substrat portant un revêtement dans lequel l'alliage de deux métaux (Ni/Cr) des couches diélectriques n'est pas oxydé, puisque déposé en atmosphère inerte. Une telle anticipation entraîne formellement une objection de nouveauté vis à vis de D4 (Article 33(2)PCT).
- 3. Par ailleurs, il est claire selon la description page 4, lignes 14-17 que l'alliage en question est partiellement oxydé. Par conséquent, la portée de la revendication 1 semble plus vaste que celle qui est justifiée par la description contrairement à ce qu'exige l'article 6 PCT.

Au cours de l'examen préliminaire international, le terme "sous oxydé" a donc été interprété comme "partiellement oxydé" sur la base de la description page 4, lignes 14-17.

l'atteint et conserve ainsi son effet de protection de la couche métallique sousjacente.

Dans une forme préférée d'un produit selon l'invention, au moins une couche métallique est en contact avec une sous-couche sous-jacente composée d'un oxyde d'un métal, notamment choisi parmi le Ti, le Ta, le Nb et le Sn. Ces métaux présentent une structure cristalline qui favorise la recristallisation de l'Ag durant le traitement thermique selon un mode tel que substantiellement aucun voile visible n'apparaisse dans le produit fini. Ceci est avantageux car lorsqu'un empilement comprenant une couche métallique est soumis à un traitement thermique de type trempe ou bombage, la structure cristalline de cette couche subit des modifications qui peuvent se traduire macroscopiquement par l'apparition d'un voile dans l'empilement, visible dans le produit fini. Un tel voile est considéré comme inesthétique.

10

15

20

25

30

35

Avantageusement, au moins la sous-couche à base d'un alliage de deux métaux la plus proche du substrat est en contact avec une sous-couche sous-jacente d'oxyde de Ti. Ceci est avantageux car les propriétés optiques d'un empilement destiné à subir un traitement thermique de type trempe ou bombage peuvent être détériorées par la diffusion dans les couches inférieures de cet empilement de sodium migrant depuis les couches superficielles du substrat de verre. L'oxyde de Ti présente des propriétés propres à bloquer cette migration.

De préférence, la couche diélectrique en contact avec le substrat est constituée de sous-couches d'oxydes de métaux et d'alliages de métaux. Cette couche étant la plus éloignée de la principale source de diffusion d'oxygène dans l'empilement durant un traitement thermique, à savoir l'atmosphère, il n'est pas indispensable qu'elle comprenne une sous-couche de nitrure destinée à bloquer la diffusion en question.

Dans une autre forme préférée de l'invention, chaque couche métallique de l'empilement est composée d'un alliage d'Ag et de Pt ou de Pd. L'adjonction d'un de ces éléments à l'Ag confère à l'empilement une meilleure tenue à la corrosion due à l'humidité ambiante.

Les couches de revêtement peuvent être complétées par une couche mince (2-5 nm) terminale qui procure à l'empilement une durabilité chimique et/ou mécanique améliorée, sans altération sensible de ses propriétés optiques. Des oxydes, nitrures et oxynitrures de silicium, d'aluminium ou d'un alliage de ces éléments conviennent à cet effet. La silice (SiO₂) est généralement préférée.

Lorsqu'un empilement selon l'invention comprend une seule couche métallique, de préférence l'épaisseur optique de la couche diélectrique la plus proche du substrat est comprise entre 50 et 90 nm, celle de l'autre couche diélectrique entre

REVENDICATIONS

- 1. Substrat transparent portant un revêtement comprenant au moins une couche métallique constituée d'argent ou d'alliage d'argent, chaque couche métallique étant en contact avec deux couches diélectriques transparentes non absorbantes, le substrat revêtu étant destiné à subir un traitement thermique de type trempe ou bombage, caractérisé en ce qu'avant ledit traitement thermique, chacune des couches diélectriques comprend une sous-couche à base d'un alliage de deux métaux sous-oxydé.
- 2. Substrat transparent portant un revêtement selon la 10 revendication 12, caractérisé en ce que ledit alliage est à base de Ni et de Cr.
 - 3. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'au moins une couche métallique dudit revêtement est en contact avec au moins une sous-couche sous-jacente d'un oxyde d'un métal choisi parmi le Ti, le Ta, le Nb et le Sn.
- 4. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins la sous-couche à base d'un alliage sous-oxydé de deux métaux la plus proche du substrat est en contact avec une sous-couche sous-jacente d'oxyde de Ti.
- 5. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche diélectrique comprise entre le substrat et la première couche métallique est constituée de sous-couches d'oxydes de métaux etou d'alliages de métaux.
 - 6. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'au moins une couche diélectrique comprend une sous-couche à base d'un nitrure.

25

- 7. Substrat portant un revêtement selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit nitrure est un nitrure de Si, d'Al ou d'un alliage de ces éléments.
- 8. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que chaque couche métallique est constituée d'un alliage d'argent et de platine ou de palladium.
 - 9. Substrat transparent portant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit revêtement contient une seule couche métallique.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE **533 Rec'd PCT/PTO 08 DEC** 2000

In re:

Applicant:

NOVIS et al

Serial No.:

unknown- filed concurrently

Filing Date:

Filed concurrently

For:

Transparent substrate coated with a silver layer

Int'l. Application No: PCT/BE99/00071

Int'l. Filing Date:

4 June 1999

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

CERTIFICATION OF TRANSLATION OF INTERNATIONAL APPLICATION INTO ENGLISH

Sir:

Attached is a certification of the translation of the International Application from the French language into the English language.

Respectfully submitted

December 8, 2000

Jerold I. Schneider Registration No. 24,765 Arter & Hadden,LLP 1801 K Street, N.W. Suite 400 K Washington, D.C. 20006 (202) 775-7100 Attorneys for Applicants



I, Guy Farmer, hereby certify that I am conversant with the French and English languages and that the attached document which I have prepared is, to the best of my knowledge and belief, a true and accurate translation into English of PCT Patent application number PCT/BE99/00071 published as WO 99/64362

Signed

Guy Farmer

European Patent Attorney

5th December 2000

12/05/00 TUE 08:25 [TX/RX NO 7115]

